

⑫ 特 許 公 報 (B 2)

昭62-61118

⑬ Int. Cl.

C 25 B 11/20
H 01 M 4/86

識別記号

庁内整理番号

6686-4K
7623-5H

⑭ 公告 昭和62年(1987)12月19日

発明の数 1 (全3頁)

⑮ 発明の名称 イオン交換樹脂膜-電極接合体の製造法

⑯ 特 願 昭60-136491

⑰ 公 開 昭61-295387

⑱ 出 願 昭60(1985)6月21日

⑲ 昭61(1986)12月26日

⑳ 発 明 者 藤 田 雄 耕 京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地 日本電池株式会社内

㉑ 発 明 者 武 藤 保 京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地 日本電池株式会社内

㉒ 出 願 人 日本電池株式会社 京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地
審 査 官 中 嶋 清

1

2

㉓ 特許請求の範囲

1 含フッ素高分子を骨格とするイオン交換樹脂の有機溶媒溶液もしくは有機溶媒と水との混合溶媒溶液に金属を含む化合物を溶解せしめるか又は金属を含む化合物の水溶液を混合せしめたものを含むフッ素高分子を骨格とするイオン交換樹脂膜の片面もしくは両面に塗着せしめたのち、還元剤により処理することにより前記金属を含む化合物から電極となる金属を析出せしめることを特徴とするイオン交換樹脂膜-電極接合体の製造法。

発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明はイオン交換樹脂膜-電極接合体の製造法に関するものである。さらに詳しくは、本発明はイオン交換樹脂膜を固体電解質とする各種電気化学装置に用いられるイオン交換樹脂膜-電極接合体の製造法に関するものである。

従来の技術

イオン交換樹脂膜を固体電解質とする電気化学装置には、燃料電池、水電解槽、食塩電解槽、酸素分離装置、塩酸電解槽あるいは水電解式湿度センサなどがある。これらの電気化学装置においては、一般にイオン交換樹脂膜に電極が一体に接合されたものが用いられる。イオン交換樹脂膜に電極を接合する方法としては、電極触媒粉末とフッ素樹脂結着剤との混合物をホットプレスする方法(例えば特公昭58-15544号)と、無電解メッキ法

(例えば特開昭55-38934号)とが提案されている。

発明が解決しようとする問題点

従来のイオン交換樹脂膜-電極接合体においては、ホットプレス法にしろ無電解メッキ法にしろ、電極反応サイトが電解質であるイオン交換樹脂膜と電極との接合部である二次元的な界面に局限されていたため、実質的な作用面積が小さかった。

10 問題点を解決するための手段

本発明は、含フッ素高分子を骨格とするイオン交換樹脂の有機溶媒溶液もしくは有機溶媒と水との混合溶媒溶液に触媒金属を含む化合物を直接溶解せしめるか又は触媒金属を含む化合物の水溶液を混合せしめたものを含むフッ素高分子を骨格とするイオン交換樹脂膜に塗着せしめたのち、還元剤を用いて処理することにより前記触媒金属を含む化合物から電極となる触媒金属を析出せしめることによつて、上述の如き問題点を解決せんとするものである。

作 用

含フッ素高分子を骨格とするイオン交換樹脂には、例えばパーフルオロカーボンスルホン酸樹脂がある。パーフルオロカーボンスルホン酸樹脂は、高温高圧下では低級脂肪族アルコールあるいはジメチルスルフォキシドなどの有機溶媒に溶解することが知られている。このようなパーフル

3

オロカーボンスルホン酸樹脂の溶液は例えばアメリカのアルドリッチケミカル社からナフイオン溶液（低級脂肪族アルコールと水との混合溶媒溶液）という商標で発売されている。

上記パーフルオロカーボンスルホン酸樹脂の溶液に触媒金属を含む化合物を直接溶解させるか又は触媒金属を含む化合物の水溶液を混合すると、スルホン酸基の水素イオンと触媒金属イオンあるいは触媒金属を含むカチオンとの置換が起こり、パーフルオロカーボンスルホン酸樹脂に触媒金属が捕捉されたような形になる。このような混合溶液を含フッ素高分子を骨格とするイオン交換樹脂膜に塗着し、溶媒を揮散せしめると、イオン交換樹脂膜と触媒金属イオンもしくは触媒金属を含むカチオンを捕捉したイオン交換樹脂層との接合体が形成される。なお、塗着したのち、常温でプレスするか加熱してプレスすると接合強度が大きくなる。次にヒドラジン、水素化ホウ素ナトリウムあるいは水素等の還元剤で処理すると、触媒金属が非常に微細に分散された形で析出する。かくして、イオン交換樹脂膜と触媒金属—イオン交換樹脂混合体との接合体が完成する。触媒金属—イオン交換樹脂混合体は電極として作用する。

このようなイオン交換樹脂膜—電極接合体においては、電極の中のイオン交換樹脂も固体電解質として機能するので、反応サイトは従来のようにイオン交換樹脂膜と電極との二次元的な界面だけでなく、電極の中の触媒金属とイオン交換樹脂との接点をも含めた三次元的な拡がりをもつことになり、実質的な電極作用面積が増大し、このような接合体を電気化学装置に適用したとき、分極特性が向上する。

触媒金属としては、白金族金属を用いるのが適当である。また触媒金属を含む化合物としては、触媒金属の塩もしくはアンミン錯体が適当である。

実施例

4

次に本発明によるイオン交換樹脂膜—電極接合体の製造法の一実施例を説明する。

直径が120mmのパーフルオロカーボンスルホン酸樹脂膜であるデュボン社（アメリカ）製のナフイオン117膜を用意した。次にナフイオン117の5%有機溶媒—水混合溶液（アルドリッチケミカル社製、有機溶媒は低級脂肪族アルコール）を用意した。このナフイオン117溶液10cc中にクロロペンタアンモニウム白金クロライド（ $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ ）の水溶液（白金として2mg/ccを含む）を10cc加えたものを上述のナフイオン117膜の両面に吹き付け、80°C、100kg/cm²なる条件で加圧した。次に水素気流中80°Cで還元処理することにより、白金を析出せしめると同時にナフイオン117溶液の溶媒を揮散せしめた。かくして、ナフイオン117膜の両面にナフイオンと白金との混合層からなる電極を接合した。

発明の効果

上述の実施例で得られたイオン交換樹脂膜—電極接合体Aと従来の方法である無電解メッキ法により白金をイオン交換樹脂膜に接合して得られたイオン交換樹脂膜—電極接合体Bをそれぞれ水電解槽に用いたときの電流—電圧特性を比較したところ、図に示すような結果が得られた。この図から明らかなように、本発明方法の方がよりすぐれた特性を示すことがわかる。これは電極層を電極触媒とイオン交換樹脂との混合層から形成することによつて、実質的な作用面積が増大したからに他ならない。

以上のように本発明方法によれば、従来の無電解メッキ法、ホットプレス法に比べて、実質的な作用面積の多いイオン交換樹脂膜—電極接合体を得ることができる。

図面の簡単な説明

図は本発明方法および従来の無電解メッキ法によつて得られたイオン交換樹脂膜—電極接合体を水電解槽に用いた場合の電流—電圧特性を示す図である。

